

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1046 U.S. PTO  
10/057652  
01/25/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-029418

出 願 人

Applicant(s):

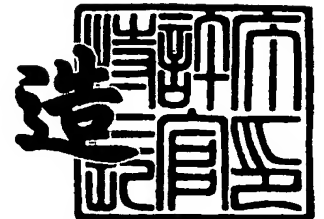
コニカ株式会社

#2  
7.6.  
3-27-02

2001年10月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3094089

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2210557

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 5/04  
B41J 2/01  
B41M 5/00  
B41M 5/08

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 大屋 秀信

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 木田 修二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 朝武 敦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 鈴木 眞一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 加賀 誠

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 植松 富司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録媒体、その製造方法、インクジェット画像の形成方法及びその形成画像

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に複数のインク吸収層を有するインクジェット記録媒体において、表層が無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、該無機顔料が該熱可塑性微粒子より多く含有されていることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項 2】 支持体上に複数のインク吸収層を有するインクジェット記録媒体において、表層が無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、該無機顔料が該熱可塑性微粒子より多く含有されて、かつインクジェット記録に用いるインクが顔料インクであることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項 3】 支持体上に複数のインク吸収層を有するインクジェット記録媒体において、表層が無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、該無機顔料が該熱可塑性微粒子より多く含有されて、かつ画像記録後、加熱処理することを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項 4】 前記表層を除く少なくとも 1 層のインク吸収層が、無機顔料を主成分とすることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 5】 前記無機顔料が、シリカであることを特徴とする請求項 4 に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 6】 前記無機顔料が、アルミナであることを特徴とする請求項 4 に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 7】 支持体上に複数のインク吸収層を有するインクジェット記録媒体の製造方法において、表層が無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、かつ少なくとも該表層とそれに隣接する 1 層とを同時重層塗布して製造することを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法。

【請求項 8】 前記表層が、無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、該無機顔料が該熱可塑性微粒子より多く含有されていることを特徴とする請求項 7 に記

載のインクジェット記録媒体の製造方法。

【請求項 9】 前記複数のインク吸収層の全てを、同時重層塗布することを特徴とする請求項 7 または 8 に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録媒体上に画像記録後、表層に含有される熱可塑性微粒子を溶融、皮膜化することを特徴とするインクジェット画像の形成方法。

【請求項 11】 顔料インクを用いて画像記録することを特徴とする請求項 10 に記載のインクジェット画像の形成方法。

【請求項 12】 少なくともインクジェット画像記録の工程及び前記溶融、皮膜化する工程を含む画像形成工程の総画像形成能力が、1 時間当たり  $1 \text{ m}^2$  以上  $15 \text{ m}^2$  以下であることを特徴とする請求項 10 に記載のインクジェット画像の形成方法。

【請求項 13】 前記表層に含有される熱可塑性微粒子を、加熱処理により溶融、皮膜化することを特徴とする請求項 10 ～ 12 のいずれか 1 項に記載のインクジェット画像の形成方法。

【請求項 14】 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録媒体上に画像記録後、表層に含有される熱可塑性微粒子を溶融、皮膜化することにより形成されたことを特徴とするインクジェット形成画像。

【請求項 15】 顔料インクを用いて画像記録されたことを特徴とする請求項 14 に記載のインクジェット形成画像。

【請求項 16】 前記表層に含有される熱可塑性微粒子を、加熱処理により溶融、皮膜化することにより形成されたことを特徴とする請求項 14 または 15 に記載のインクジェット形成画像。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録媒体（以下、単に記録媒体ともいう）とその製造方法、及びインクジェット記録媒体を用いた画像形成方法およびその形成画像に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、インクジェット技術の進歩は目覚ましく、プリンター技術、インク技術、専用記録媒体技術があいまって銀塩写真画質に迫る品質が得られるまでになってきている。この様な画質の向上に伴い、インクジェット画像の保存性が従来の銀塩写真と比較するケースが多くなってきた。しかしながら、使用している多くの染料インクにおいては、形成されたインクジェット画像の耐水性、耐にじみ性の弱さといった色剤の移動を伴う劣化や、耐光性及び酸化性ガス等への弱さといった色剤特有の化学反応を伴う劣化が指摘されている。

## 【0003】

染料インク画像の保存性を改良するため、現在まで多くの提案がなされている。インクジェット記録媒体としては、例えば、特公平2-31673号では、記録媒体の最表層に、熱可塑性有機高分子粒子からなる層を設け、画像記録後、熱可塑性有機高分子粒子を熔融、皮膜化し、結果として、高分子の保護膜を形成することにより、耐水性、耐候性の改良及び画像の光沢付与を達成している。

## 【0004】

この技術は、それ以降も継続検討され、製品化もされているが、銀塩写真と比較して、各種特性において、いまだ不十分な点が多い。

## 【0005】

第1の課題はインク吸収性である。近年、画質に関して、プリンター技術のめざましい進歩により、インク液滴の小液滴化やマルチドット、色素濃度の薄い淡インクの採用などにより、益々、銀塩写真に近い画質が得られている。一方、印字速度の高速化も進んでおり、ノズル数をふやしたり、走査速度を高めたり、更には、ラインヘッド化の採用が進んでおり、これらの場合、記録媒体が十分なインク吸収速度及びインク吸収容量を有しないと、カラーブリードやビーディングを引き起こし、画質が低下してしまう。ここでいうカラーブリードとは、一般的に言われる色にじみであり、またビーディングとは、一般にインク吸収層内へのインク吸収速度が遅い場合に生じ易く、視覚的には小円状に似た色ムラとして認識される。この原因については、表層を熱可塑性有機高分子粒子からなるイン

ク吸収層のインク吸収性（インク透過性）が低いことによるところが大きい。これに対して、特開 2 0 0 0 - 2 0 3 1 5 1 号には、使用する熱可塑性有機高分子粒子の粒径を大きくする方法が提案されているが、大粒径化すると加熱処理で溶融及び皮膜化する際の時間を多く必要とし、この結果、技術向上による印字速度の高速化に伴うトータル処理時間の短縮化を達成する上での大きな障害となる。また、特開平 7 - 2 3 7 3 4 8 号には、ピーディングを改良する目的で、最表層の熱可塑性有機高分子粒子からなる層にシリカ粒子を添加する方法が提案されているが、その実施形態では、シリカ粒子の一部が、熱可塑性有機高分子粒子からなる空隙に埋没するためインク吸収速度はかえって遅くなる。粒径分布を制御しても、シリカ粒子は、あくまでも添加剤の領域であり、その改良効果は不十分であると言わざるを得ない。また、特開 2 0 0 0 - 2 8 0 6 0 3 号では、最表層の熱可塑性有機高分子粒子にコロイダルシリカを最大 3 0 % 添加し、色彩性が向上する方法が開示されているが、インク吸収性の向上という観点では、その効果は殆ど認められていない。

## 【 0 0 0 6 】

第 2 の課題は、画像保存性である。熱可塑性有機高分子粒子を溶融、皮膜化することで、耐水性、耐にじみなどは改良されるが、それらの技術を導入しても、耐光性に関しては、銀塩写真に比較し、いまだ十分なレベルとはいえない。画像保存性、特に耐光性向上に効果が期待できる顔料インクを用いて、最表層に熱可塑性有機高分子粒子からなる層を有する記録媒体に印字する発明が提案されているが、すべての課題を同時に解決はしていない。すなわち、特開平 1 1 - 1 5 7 2 0 7 号では、インク吸収速度が不十分であり、また、印字後に 3 0 分の乾燥時間が必要とされており、トータルなスループットは大幅に低下する。特開平 1 1 - 1 9 2 7 7 5 号、同 1 1 - 2 0 8 0 9 7 号では、最表層を熱可塑性有機高分子粒子のインク吸収層としており、インク吸収速度が充分とは言えない。また、特開 2 0 0 0 - 1 5 8 8 0 3 号では、顔料インク中の顔料粒子によりインク通路（空隙）を塞いで、インク吸収性を低下することが無いように熱可塑性有機高分子粒子の粒径を 1  $\mu$  m 以上にすることを提案しているが、大粒径化すると加熱処理で溶融、皮膜化する際の多大の時間を要し、結果としてトータルなスループット

(搬送時間)の短縮化の障害となる。特開2000-203152号では、熱可塑性有機高分子粒子からなる層の下層部に無機顔料を添加し、その粒径を $\mu\text{m}$ オーダーにする方法が提案されている。しかしながら、 $\mu\text{m}$ オーダーの無機顔料を使用すると、画像の透明感の低下を招き、銀塩写真と同等画質とはいえない。

## 【0007】

第3の課題は、トータル処理速度である。トータル処理速度とは、印字速度及び印字から最表層を溶融、皮膜化するまでに要する総時間で、そこには乾燥時間及び溶融、皮膜化に必要な処理時間を含む。特開平9-104164号では、最表層の熱可塑性有機高分子粒子からなる層に、特にアスペクト比の高いガラスファイバーを添加することで、熱伝播を高め、皮膜化のためのエネルギーを低く押さえることができるとしているが、単にガラスファイバーを添加するだけでは、同時に十分なインク吸収速度を得ることができず、高速印字に適さず、トータルなスループットに貢献できない。

## 【0008】

さらに、上述した各従来技術においては、以下に挙げる更なる課題が生じる。

第1の課題は、画像への筆記性である。最表層が主に熱可塑性有機高分子粒子からなる記録媒体の場合、ボールペン、水性ペン等での筆記性が劣化し、インクのりが悪かったり、表面の摩擦等で汚れが生じやすくなる。

## 【0009】

第2の課題は、画像の表面強度の低下である。最表層が、主に熱可塑性有機高分子粒子からなる記録媒体の場合、表面強度の低下に伴い、画像に傷がつきやすく、また目立ちやすい欠点を有している。

## 【0010】

第3の課題は、画像記録後、最表層を溶融、皮膜化するまで間での膜の弱さである。表層の熱可塑性有機高分子粒子は、後のプロセスで容易に溶融、皮膜化するため、粒子同士は強い結合で結ばれているわけではない。多くの場合は、水性ラテックスを使用しており、皮膜化前は比較的耐水性が低い設計になっている。このため、最表層が主に熱可塑性有機高分子粒子からなる記録媒体の場合、記録後のプリンター内での搬送過程で、搬送系のギザ跡がついたり、ローラーで表面



が傷つくことがある。特に、高速プリンターを用いた際に顕著に表れる。

#### 【0011】

第4の課題は、画像の融着である。作成した画像をアルバムなどで保存する際、それらを高温状態（例えば、夏の室内、車内など）で保存すると、画像表面の皮膜化した高分子膜とアルバムの保護シートが融着してしまうことがある。最表層の熱可塑性有機高分子粒子は、日常生活の範囲では溶融しないよう、それより高いTgの高分子を選択しているが、記録後はインク中の溶媒やアルバム保護シート中の可塑剤などの浸透により、みかけのTgが低下し、日常生活での環境範囲内で起こる高温状態で、融着してしまうことがある。

#### 【0012】

また、特開平7-101142号には、光沢発現層の構成として、無機顔料に少量のラテックスを加えているが、製造プロセスにおけるカレンダー処理で粒子形態が変化してしまう。また、別の構成でアクリル系のコロイダルシリカ複合体エマルションを使用する例があるが、これは無機顔料と熱可塑性微粒子を混合し、インク吸収性の空隙を形成したものと違う構成であり、無機顔料に由来のインク吸収性も十分に発現しないし、また高分子成分に由来する光沢発現、画像保存性効果も十分に発揮されない。

#### 【0013】

熱可塑性微粒子を表層に含有する記録媒体を製造するには、通常、インク吸収性の高いインク吸収層をあらかじめ塗布、形成した後、熱可塑性微粒子含有塗布液を塗布する方法が知られている。熱可塑性微粒子としては、環境面から水系ラテックスを用いることが多く、水系ラテックスは通常粘度が比較的低く、塗布乾燥するのに困難を伴う。バインダーを更に加え増粘させることもできるが、その場合、インク吸収速度が低下してしまい好ましくない。

#### 【0014】

また、光沢が高く、インク吸収速度が非常に速い記録媒体として、シリカ微粒子と親水性バインダーを用いる方法が知られている。特に、塗布液の粘度差を利用し、多層同時塗布する製造方法においては、生産コストが低く、生産される記録媒体の光沢、インク吸収速度が優れており市場で好評を得ている。このシリカ

系空隙記録媒体の表層に、熱可塑性微粒子含有層を塗布する場合にも、上記と同様に、予めシリカ空隙層を形成し、その上に熱可塑性微粒子含有塗布液を塗布する方法がとられてきた。この方法では、2度の塗布、乾燥が必要であり、生産コストの観点からは、不利があった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を鑑みなされたものであり、本発明の第1の目的は、画像保存性の向上した画像およびそのための記録媒体、記録方法を提供することである。第2の目的は、画質の向上した画像およびそのための記録媒体、記録方法を提供することである。第3の目的は、銀塩写真同等の写真画質の画像およびそのための記録媒体、記録方法を提供することである。第4の目的は、銀塩写真同等の画像保存性を有する画像およびそのための記録媒体、記録方法を提供することである。第5の目的は、銀塩写真同等の写真画質の画像を高速で提供することである。第6の目的は、同時重層塗布を可能とし、製造コストを低下させることである。第7の目的は、画像への筆記性が向上した画像およびそのための記録媒体、記録方法を提供することである。第8の目的は、画像表面強度が向上した画像およびそのための記録媒体、記録方法を提供することである。第9の目的は、プリンター内で傷のつきにくい画像およびそのための記録媒体、記録方法を提供することである。第10の目的は、アルバム中での画像の融着を改善した画像およびそのための記録媒体、記録方法を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、以下の構成により達成された。

【0017】

1. 支持体上に複数のインク吸収層を有するインクジェット記録媒体において、表層が無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、該無機顔料が該熱可塑性微粒子より多く含有されていることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【0018】

2. 支持体上に複数のインク吸収層を有するインクジェット記録媒体において

、表層が無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、該無機顔料が該熱可塑性微粒子より多く含有されて、かつインクジェット記録に用いるインクが顔料インクであることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【 0 0 1 9 】

3. 支持体上に複数のインク吸収層を有するインクジェット記録媒体において、表層が無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、該無機顔料が該熱可塑性微粒子より多く含有されて、かつ画像記録後、加熱処理することを特徴とするインクジェット記録媒体。

【 0 0 2 0 】

4. 前記表層を除く少なくとも1層のインク吸収層が、無機顔料を主成分とすることを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【 0 0 2 1 】

5. 前記無機顔料が、シリカであることを特徴とする前記4項に記載のインクジェット記録媒体。

【 0 0 2 2 】

6. 前記無機顔料が、アルミナであることを特徴とする前記4項に記載のインクジェット記録媒体。

【 0 0 2 3 】

7. 支持体上に複数のインク吸収層を有するインクジェット記録媒体の製造方法において、表層が無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、かつ少なくとも該表層とそれに隣接する1層とを同時重層塗布して製造することを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法。

【 0 0 2 4 】

8. 前記表層が、無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、該無機顔料が該熱可塑性微粒子より多く含有されていることを特徴とする前記7項に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

【 0 0 2 5 】

9. 前記複数のインク吸収層の全てを、同時重層塗布することを特徴とする前

記 7 または 8 項に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

【 0 0 2 6 】

1 0 . 前記 1 ～ 6 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録媒体上に画像記録後、表層に含有される熱可塑性微粒子を溶融、皮膜化することを特徴とするインクジェット画像の形成方法。

【 0 0 2 7 】

1 1 . 顔料インクを用いて画像記録することを特徴とする前記 1 0 項に記載のインクジェット画像の形成方法。

【 0 0 2 8 】

1 2 . 少なくともインクジェット画像記録の工程及び前記溶融、皮膜化する工程を含む画像形成工程の総画像形成能力が、1 時間当たり  $1 \text{ m}^2$  以上  $15 \text{ m}^2$  以下であることを特徴とする前記 1 0 に記載のインクジェット画像の形成方法。

【 0 0 2 9 】

1 3 . 前記表層に含有される熱可塑性微粒子を、加熱処理により溶融、皮膜化することを特徴とする前記 1 0 ～ 1 2 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット画像の形成方法。

【 0 0 3 0 】

1 4 . 前記 1 ～ 6 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録媒体上に画像記録後、表層に含有される熱可塑性微粒子を溶融、皮膜化することにより形成されたことを特徴とするインクジェット形成画像。

【 0 0 3 1 】

1 5 . 顔料インクを用いて画像記録されたことを特徴とする前記 1 4 項に記載のインクジェット形成画像。

【 0 0 3 2 】

1 6 . 前記表層に含有される熱可塑性微粒子を、加熱処理により溶融、皮膜化することにより形成されたことを特徴とする前記 1 4 または 1 5 項に記載のインクジェット形成画像。

【 0 0 3 3 】

以下、本発明について詳細に説明する。

はじめに、本発明のインクジェット記録媒体について説明する。

【0034】

請求項1に係る発明では、支持体上に複数のインク吸収層を有するインクジェット記録媒体において、複数のインク吸収層の中で表層が、無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、無機顔料が熱可塑性微粒子より多く含有されているインクジェット記録媒体であることが特徴である。

【0035】

本発明で用いることのできる支持体としては、従来からインクジェット記録媒体に用いられている支持体、例えば、普通紙、アート紙、コート紙およびキャストコート紙などの紙支持体、プラスチック支持体、両面をポリオレフィンで被覆した紙支持体、これらを張り合わせた複合支持体等を、適宜選択して用いることができる。

【0036】

本発明の記録媒体では、支持体とインク吸収層との接着強度を高める等の目的で、インク吸収層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。さらに、本発明の記録媒体は必ずしも無色である必要はなく、着色された記録用紙であってもよい。

【0037】

本発明の記録媒体では、原紙支持体の両面をポリエチレン等でラミネートした紙支持体を用いることが、記録画像が写真画質に近く、かつ低コストで高品質の画像が得られるため、特に好ましい。そのようなポリエチレンでラミネートした紙支持体について、以下に説明する。

【0038】

紙支持体に用いられる原紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて、木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。ただし、LBSPおよびまたはLDPの

比率は10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0039】

上記パルプには、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、また、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、四級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0040】

抄紙に使用するパルプの漉水度は、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分の質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は、20質量%以下であることが好ましい。原紙の坪量は、30～250g/m<sup>2</sup>が好ましく、特に50～200g/m<sup>2</sup>が好ましい。原紙の厚さは40～250μmが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して、高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/m<sup>2</sup>（JIS-P-8118）が一般的である。更に、原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。原紙のpHは、JIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0041】

原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）および／または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが、他にLLDPE（リニアローデンシティポリエチレン）やポリプロピレン等も一部使用することができる。特に、インク吸収層側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広く行われているように、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チ

タン含有量は、ポリエチレンに対して通常3～20質量%、好ましくは4～13質量%である。

【0042】

ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理を行って、通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成した物も本発明で利用できる。

【0043】

原紙の表裏のポリエチレンの使用量は、空隙層やバック層を設けた後、低湿および高温下でのカールを最適化するように選択されるが、通常、空隙層側のポリエチレン層が20～40 $\mu$ m、バック層側が10～30 $\mu$ mの範囲である。

【0044】

更に、上記ポリエチレンで被覆紙支持体は、以下の特性を有していることが好ましい。

【0045】

1. 引っ張り強さ：JIS-P-8113で規定される強度で、縦方向が20～300N、横方向が10～200Nであることが好ましい
2. 引き裂き強度：JIS-P-8116に規定される方法で、縦方向が0.1～20N、横方向が2～20Nが好ましい
3. 圧縮弾性率 $\geq$ 98.1MPa
4. 表面ベック平滑度：JIS-P-8119に規定される条件で、20秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い
5. 表面粗さ：JIS-B-0601に規定される表面粗さが、基準長さ2.5mm当たり、最大高さは10 $\mu$ m以下であることが好ましい
6. 不透明度：JIS-P-8138に規定された方法で測定したとき、80%以上、特に85～98%が好ましい
7. 白さ：JIS-Z-8729で規定される $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ が、 $L^*=80\sim 95$ 、 $a^*=-3\sim +5$ 、 $b^*=-6\sim +2$ であることが好ましい
8. 表面光沢度：JIS-Z-8741に規定される60度鏡面光沢度が、1

0～95%であることが好ましい

9. クラーク剛直度：記録媒体の搬送方向のクラーク剛直度が50～300  $\text{cm}^2$  / 100である支持体が好ましい

10. 中紙の含水率：中紙に対して、通常2～100質量%、好ましくは2～6質量%

一般に、インク吸収層としては、大きく別けて膨潤型と空隙型がある。

#### 【0046】

膨潤型としては、親水性バインダーを用い、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等を単独もしくは併用して塗布し、これをインク吸収層としたものである。

#### 【0047】

空隙型としては、微粒子及び親水性バインダーを混合して塗布したもので、特に光沢性のあるものが好ましい。微粒子としては、アルミナもしくはシリカが好ましく、特に粒径0.1  $\mu\text{m}$ 以下のシリカを用いたものが好ましい。親水性バインダーとしては、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等を単独もしくは併用したものが好ましい。

#### 【0048】

上記の2タイプの内、連続高速プリントに適応するには、記録媒体のインク吸収速度が速い方が適しており、この点から、空隙型を特に好ましく用いることができる。

#### 【0049】

以下、空隙型インク吸収層について詳しく説明する。

空隙層は、主に親水性バインダーと無機微粒子の軟凝集により形成されるものである。従来より、皮膜中に空隙を形成する方法は種々知られており、例えば、二種以上のポリマーを含有する均一な塗布液を支持体上に塗布し、乾燥過程でこれらのポリマーを互いに相分離させて空隙を形成する方法、固体微粒子および親水性または疎水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、乾燥後に、インクジェット記録用紙を水或いは適当な有機溶媒を含有する液に浸漬し、固体微粒子を溶解させて空隙を作製する方法、皮膜形成時に発泡する性質を有する化



合物を含有する塗布液を塗布後、乾燥過程でこの化合物を発泡させて皮膜中に空隙を形成する方法、多孔質固体微粒子と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、多孔質微粒子中や微粒子間に空隙を形成する方法、親水性バインダーに対して、概ね等量以上の容積を有する固体微粒子及びまたは微粒子油滴と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、固体微粒子の間に空隙を形成する方法等が知られている。本発明においては、空隙層に、平均粒径が 100 nm 以下の各種無機固体微粒子を含有させることによって形成されることが、特に好ましい。

## 【 0 0 5 0 】

上記の目的で使用される無機微粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

## 【 0 0 5 1 】

無機微粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面に現れた粒子を電子顕微鏡で観察し、1,000個の任意の粒子の粒径を測定し、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒子の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定したときの直径で表したものである。

## 【 0 0 5 2 】

無機微粒子としては、シリカ、及びアルミナまたはアルミナ水和物から選ばれた固体微粒子を用いることが好ましい。

## 【 0 0 5 3 】

本発明で用いることのできるシリカとしては、通常の湿式法で合成されたシリカ、コロイダルシリカ或いは気相法で合成されたシリカ等が好ましく用いられるが、本発明において特に好ましく用いられる微粒子シリカとしては、コロイダルシリカまたは気相法で合成された微粒子シリカが好ましく、中でも気相法により

合成された微粒子シリカは、高い空隙率が得られるだけでなく、染料を固定化する目的で用いられるカチオン性ポリマーに添加したときに、粗大凝集体が形成されにくいので好ましい。また、アルミナまたはアルミナ水和物は、結晶性であっても非晶質であってもよく、また不定形粒子、球状粒子、針状粒子など任意の形状のものを使用することができる。

## 【0054】

無機微粒子は、カチオン性ポリマーと混合する前の微粒子分散液が一次粒子まで分散された状態であるのが好ましい。

## 【0055】

無機微粒子は、その粒径が100nm以下であることが好ましい。例えば、上記気相法微粒子シリカの場合、一次粒子の状態で分散された無機微粒子の一次粒子の平均粒径（塗設前の分散液状態での粒径）は、100nm以下のものが好ましく、より好ましくは4～50nm、最も好ましくは4～20nmである。

## 【0056】

最も好ましく用いられる、一次粒子の平均粒径が4～20nmである気相法により合成されたシリカとしては、例えば、日本アエロジル社製のアエロジルが市販されている。この気相法微粒子シリカは、水中に、例えば、三田村理研工業株式会社製のジェットストリームインダクターミキサーなどにより、容易に吸引分散することで、比較的容易に一次粒子まで分散することができる。

## 【0057】

本発明で用いることのできる親水性バインダー（以下、水溶性樹脂ともいう）としては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、デキストラン、デキストリン、カラーギーナン（ $\kappa$ 、 $\iota$ 、 $\lambda$ 等）、寒天、プルラン、水溶性ポリビニルブチラール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。これらの親水性バインダーは、二種以上併用することも可能である。

## 【0058】

本発明で好ましく用いられる水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールである。

本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

## 【0059】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは、平均重合度が1,000以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が1,500～5,000のものが好ましく用いられる。また、ケン化度は、70～100%のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。

## 【0060】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号に記載されているような、第一～三級アミノ基や第四級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

## 【0061】

カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチルー(2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル)アンモニウムクロライド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル)アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー(2-メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1, 1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド等が挙げられる。

## 【0062】

カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%、好ましくは0.2～5モル%である。

## 【0063】

アニオン変性ポリビニルアルコールは、例えば、特開平1-206088号に

記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号および同63-307979号に記載されているような、ビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体及び特開平7-285265号に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

## 【0064】

また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号に記載されている疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違いなど二種類以上を併用することもできる。

## 【0065】

インク吸収層で用いられる無機微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機顔料の種類、水溶性樹脂の種類に大きく依存するが、一般には、記録用紙 $1\text{ m}^2$ 当たり、通常 $5\sim 30\text{ g}$ 、好ましくは $10\sim 25\text{ g}$ である。

## 【0066】

また、インク吸収層に用いられる無機微粒子と水溶性樹脂の比率は、質量比で通常 $2:1\sim 20:1$ であり、特に、 $3:1\sim 10:1$ であることが好ましい。

## 【0067】

また、分子内に第四級アンモニウム塩基を有するカチオン性の水溶性ポリマーを含有しても良く、インクジェット記録用紙 $1\text{ m}^2$ 当たり通常 $0.1\sim 10\text{ g}$ 、好ましくは $0.2\sim 5\text{ g}$ の範囲で用いられる。

## 【0068】

空隙層において、空隙の総量（空隙容量）は記録用紙 $1\text{ m}^2$ 当り $20\text{ ml}$ 以上であることが好ましい。空隙容量が $20\text{ ml}/\text{m}^2$ 未満の場合、印字時のインク量が少ない場合には、インク吸収性は良好であるものの、インク量が多くなるとインクが完全に吸収されず、画質を低下させたり、乾燥性の遅れを生じるなどの

問題が生じやすい。

【 0 0 6 9 】

インク保持能を有する空隙層において、固形分容量に対する空隙容量を空隙率という。本発明において、空隙率を 5 0 % 以上にすることが、不必要に膜厚を厚くさせないで空隙を効率的に形成できるので好ましい。

【 0 0 7 0 】

空隙型の他のタイプとして、無機微粒子を用いてインク吸収層を形成させる以外に、ポリウレタン樹脂エマルジョン、これに水溶性エポキシ化合物及び／又はアセトアセチル化ポリビニルアルコールを併用し、更にエピクロルヒドリンポリアミド樹脂を併用させた塗工液を用いてインク吸収層を形成させてもよい。この場合のポリウレタン樹脂エマルジョンは、ポリカーボネート鎖、ポリカーボネート鎖及びポリエステル鎖を有する粒子径が  $3.0 \mu\text{m}$  であるポリウレタン樹脂エマルジョンが好ましく、ポリウレタン樹脂エマルジョンのポリウレタン樹脂がポリカーボネートポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリエステルポリオールを有するポリオールと脂肪族系イソシアネート化合物とを反応させて得られたポリウレタン樹脂が、分子内にスルホン酸基を有し、さらにエピクロルヒドリンポリアミド樹脂及び水溶性エポキシ化合物及び／又はアセトアセチル化ビニルアルコールを有することが更に好ましい。上記ポリウレタン樹脂を用いたインク吸収層は、カチオンとアニオンの弱い凝集が形成され、これに伴い、インク溶媒吸収能を有する空隙が形成されて、画像形成できると推定される。

【 0 0 7 1 】

本発明に係るインク吸収層は、その表層が無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、無機顔料が熱可塑性微粒子より固形分質量として多く含有されていることを特徴とするものである。ここでいう表層とは、最表面層に限定されることはなく、本発明の効果が発現する構成であれば、特に限定されるものではない。本発明の記録媒体は、画像記録後、例えば、加熱により表層に含まれる熱可塑性樹脂を溶融、皮膜化することで、本発明の効果が多くが発現されるものである。例えば、染料インクでプリントする場合、画像記録後の加熱処理の有無で、耐光性、あるいは耐水性が向上するのであれば、無機顔料及び熱可塑性微粒子を含み、無機

顔料が熱可塑性微粒子より固形分質量として多く含まれている層が最表層でなくとも、その構成は本発明に該当するものである。

【 0 0 7 2 】

また、顔料インクでプリントする場合、画像記録後の加熱処理の有無で画質、例えば光沢性が向上したり、耐擦性が向上したり、ブロンジングの程度が改良されていれば、無機顔料及び熱可塑性微粒子を含み、無機顔料が熱可塑性微粒子より固形分質量として多く含まれている層が最表層でなくとも、その構成は本発明に該当するものである。

【 0 0 7 3 】

本発明でいう表層を明示するための好ましい構成例を以下に列挙するが、本発明に係る層構成は、これらにのみ限定されるものではない。

【 0 0 7 4 】

1：無機顔料及び熱可塑性微粒子を含み、無機顔料が熱可塑性微粒子より固形分質量として多く含まれている層が最表層である構成

2：無機顔料及び熱可塑性微粒子を含み、無機顔料が熱可塑性微粒子より固形分質量として多く含まれている層の上に、表面物性の改良を目的とした薄層を設けた構成

3：無機顔料及び熱可塑性微粒子を含み、無機顔料が熱可塑性微粒子より固形分質量として多く含まれている層の上に、有害光をカットする目的で、紫外線吸収機能を有する薄層を設けた構成

4：無機顔料及び熱可塑性微粒子を含み、無機顔料が熱可塑性微粒子より固形分質量として多く含まれている層の上に、マット剤を含む層を設けた構成

5：無機顔料及び熱可塑性微粒子を含み、無機顔料が熱可塑性微粒子より固形分質量として多く含まれている層の上に、剥離可能な層を設けた構成。

【 0 0 7 5 】

上記に記載の構成例の中で最も好ましい構成は、本発明の効果を最も発揮できる1項の無機顔料及び熱可塑性微粒子の含有層が最表層である場合である。

【 0 0 7 6 】

本発明でいう複数のインク吸収層の中で無機顔料及び熱可塑性微粒子を含むイ

ンク吸収層の表層とは、記録媒体の製造プロセスにおいて、1つの層として取り扱われるものが好ましく、より好ましくは製造プロセスにおいて単一に準備された塗布液を用いて、単一層として塗布したものである。

## 【0077】

本発明に係る無機顔料及び熱可塑性微粒子を含む表層は、無機顔料、熱可塑性微粒子及び必要によりバインダー成分等を含んでも良い。

## 【0078】

無機顔料としては、前述の空隙層に用いることのできる無機微粒子から選択することができる。

## 【0079】

例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

## 【0080】

好ましい無機顔料は、シリカ及びアルミナまたはアルミナ水和物から選ばれた固体微粒子を用いることが好ましく、シリカがより好ましい。

## 【0081】

シリカとしては、通常の湿式法で合成されたシリカ、コロイダルシリカ或いは気相法で合成されたシリカ等が好ましく用いられるが、本発明において特に好ましく用いられる微粒子シリカとしては、コロイダルシリカまたは気相法で合成された微粒子シリカが好ましく、中でも気相法により合成された微粒子シリカは高い空隙率が得られるだけでなく、染料を固定化する目的で用いられるカチオン性ポリマーに添加したときに粗大凝集体が形成されにくいので好ましい。また、アルミナまたはアルミナ水和物は、結晶性であっても非晶質であってもよく、また不定形粒子、球状粒子、針状粒子など任意の形状のものを使用することができる。

。無機顔料として、請求項5に係る発明では、シリカを用いること、また請求項6に係る発明では、アルミナを用いることが特徴であり、その中でもシリカがより好ましい。

【0082】

無機顔料は、カチオン性ポリマーと混合する前の微粒子分散液が一次粒子まで分散された状態であるのが好ましい。

【0083】

無機顔料は、その粒径が100nm以下であることが好ましい。例えば、気相法微粒子シリカの場合、一次粒子の状態で分散された無機顔料の一次粒子の平均粒径（塗設前の分散液状態での粒径）は、100nm以下のものが好ましく、より好ましくは4～50nm、最も好ましくは4～20nmである。

【0084】

本発明で用いることのできる熱可塑性微粒子としては、例えば、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、これらの共重合体及びこれらの塩が挙げられる。中でも、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルーアクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、SBRラテックスが好ましい。また、熱可塑性微粒子は、モノマー組成及び粒径、重合度が違う複数の重合体を混合して用いても良い。

【0085】

熱可塑性微粒子を選択するに際しては、インク受容性、加熱及び加圧による定着後の画像の光沢性、画像堅牢性及び離型性を考慮すべきである。

【0086】

インク受容性については、熱可塑性微粒子の粒径が0.05 $\mu$ m未満の場合は、顔料インク中の顔料粒子とインク溶媒の分離が遅くなり、インク吸収速度の低下を招くことになる。また、10 $\mu$ mを越えると、塗設乾燥後のインクジェット記録媒体の皮膜強度の点及び光沢劣化の点から好ましくない。このために好まし



い熱可塑性微粒子径としては好ましくは $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。さらに好ましくは、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。

## 【0087】

また、熱可塑性微粒子の選択の基準としては、ガラス転移点 ( $T_g$ ) が挙げられる。 $T_g$  が塗布乾燥温度より低い場合は、例えば、記録媒体製造時の塗布乾燥温度が既に  $T_g$  より高く、インク溶媒が透過するため、熱可塑性微粒子による空隙が消失してしまう。また  $T_g$  が、支持体の熱による変性を起こす温度以上の場合、顔料インクによるインクジェット記録後、溶融、成膜するためには、高温での定着操作が必要となり、装置上の負荷及び支持体の熱安定性等が問題となる。熱可塑性微粒子の好ましい  $T_g$  は  $50 \sim 150^\circ\text{C}$  である。

## 【0088】

また、最低造膜温度 (MFT) としては、 $50 \sim 150^\circ\text{C}$  のものが好ましい。

熱可塑性微粒子は、環境適性の観点からは水系に分散されたものが好ましく、特に、乳化重合により得られた水系ラテックスが好ましい。この際、ノニオン系分散剤を乳化剤として用いて乳化重合したタイプは、好ましく用いることができる形態である。また、用いる熱可塑性微粒子は、臭気および安全性の観点から、残存するモノマー成分が少ない方が好ましく、重合体の固形分に対して3質量%以下が好ましく、さらに1質量%以下が好ましい、さらに好ましくは0.1質量%以下である。

## 【0089】

無機顔料および熱可塑性微粒子を含む表層において、無機顔料は熱可塑性微粒子より多く含まれていることが特徴であるが、熱可塑性微粒子/無機顔料の固形分質量比としては、 $45/55 \sim 10/90$  の範囲が好ましく、より好ましくは  $40/60 \sim 20/80$  の範囲である。

## 【0090】

無機顔料および熱可塑性微粒子を含む表層は、固形分量として、特に制限はないが、 $2 \text{ g/m}^2 \sim 50 \text{ g/m}^2$  の範囲が好ましく、 $3 \text{ g/m}^2 \sim 30 \text{ g/m}^2$  の範囲が、より好ましい。

## 【0091】

本発明の記録媒体において、表層に含有される熱可塑性微粒子の固形分量としては、 $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、 $1 \text{ g/m}^2 \sim 7 \text{ g/m}^2$ の範囲が特に好ましい。熱可塑性微粒子の固形分量が少なすぎると、十分な皮膜が形成されず、顔料を十分に皮膜中に分散することができない。このため、画質、光沢が十分に向上しない。また、熱可塑性微粒子の固形分量が多すぎると、短時間の加熱工程で熱可塑性微粒子を完全に皮膜化できず、微粒子のまま残り不透明性がありかえって画質が低下する。また、インク吸収速度も低下させてしまい境界にじみが発生し問題となる。

## 【 0 0 9 2 】

無機顔料および熱可塑性微粒子を含む表層用塗布液は、無機顔料および熱可塑性微粒子を同時に分散しても良いし、各々分散調製したものを、塗布液調製時に混合する方法でもよい。

## 【 0 0 9 3 】

本発明の記録媒体は、染料インク、顔料インク、水系インク、油性インク、ホットメルトインクのいずれにも使用可能だが、特に、水系染料インク、水系顔料インク、油性顔料インクに適しており、水系染料インク、水系顔料インクにより適しており、その中でも、水系顔料インクが最も適している。

## 【 0 0 9 4 】

また、請求項 1 0 に係る発明では、インクジェット画像記録後、表層に含有されている熱可塑性微粒子を、何らかの処理で溶融、皮膜化することが特徴であり、画質及び画像保存の観点で好ましい。特に、請求項 1 3 に係る発明では、加熱工程により溶融、皮膜化することが特徴である。

## 【 0 0 9 5 】

次に、本発明のインクジェット記録媒体の製造方法について説明する。

インクジェット記録媒体の製造方法としては、複数のインク吸収層を含む各構成層を、各々単独にあるいは同時に、公知の塗布方式から適宜選択して、支持体上に塗布、乾燥して製造することができる。塗布方式としては、例えば、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法、あるいは米国特許第 2, 7 6 1, 4 1

9号、同第2, 761, 791号公報に記載のホッパーを使用するスライドビード塗布方法、エクストルージョンコート法等が好ましく用いられる。

## 【0096】

請求項7に係る発明では、複数のインク吸収層を有するインクジェット記録媒体の製造方法において、表層が無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、かつ少なくとも表層とそれに隣接する1層とを同時重層塗布して製造することが特徴であり、請求項8に係る発明では、更に表層が無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、該無機顔料が該熱可塑性微粒子より多く含有されていることが特徴である。最も好ましい塗布形態としては、請求項9に係る発明である、複数のインク吸収層の全てを同時重層塗布することである。

## 【0097】

同時重層塗布を行う際の各塗布液の粘度としては、スライドビード塗布方式を用いる場合には、 $5 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは $10 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲である。また、カーテン塗布方式を用いる場合には、 $5 \sim 1200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは $25 \sim 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲である。

## 【0098】

また、塗布液の $15^\circ\text{C}$ における粘度としては、 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上が好ましく、 $100 \sim 30,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がより好ましく、さらに好ましくは $3,000 \sim 30,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、最も好ましいのは $10,000 \sim 30,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。

## 【0099】

塗布および乾燥方法としては、塗布液を $30^\circ\text{C}$ 以上に加温して、同時重層塗布を行った後、形成した塗膜の温度を $1 \sim 15^\circ\text{C}$ に一旦冷却し、 $10^\circ\text{C}$ 以上で乾燥することが好ましい。塗布液調製時、塗布時及び乾燥時において、表層に含まれる熱可塑性微粒子が製膜しないように、該熱可塑性微粒子の $T_g$ 以下の温度で塗布液の調製、塗布、乾燥することが好ましい。より好ましくは、乾燥条件として、湿球温度 $5 \sim 50^\circ\text{C}$ 、膜面温度 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲の条件で行うことである。また、塗布直後の冷却方式としては、形成された塗膜均一性の観点から、水平セッ

ト方式で行うことが好ましい。

【0100】

次に、本発明のインクジェット画像の形成方法について説明する。

本発明のインクジェット形成画像は、記録媒体にインクジェットプリンターにより画像記録することにより得られる。請求項10に係る発明では、インクジェット画像の形成方法として、記録した画像に後処理を施すことにより、表層に含まれる熱可塑性微粒子を溶融、皮膜化することが特徴である。溶融、皮膜化する後処理方法としては、例えば、画像に熱可塑性微粒子を溶融しうる有機溶媒を、例えばインクジェットヘッドなどで付与したり、あるいは加熱により溶融、皮膜化する方法があげられ、請求項13に係る発明では、加熱処理により溶融、皮膜化する方法であることが特徴である。

【0101】

画像記録に用いるインクとしては、水系インク組成物、油系インク組成物、固体（相変化）インク組成物等を用いることができるが、水系インク組成物（例えば、インク総質量あたり10質量%以上の水を含有する水系インクジェット記録液等）を、特に好ましく用いることができる。

【0102】

インクに用いられる着色剤としては、水溶性染料、例えば、酸性染料、直接染料、反応性染料、あるいは分散染料、顔料等を用いることができる。

【0103】

請求項11、15に係る発明では、着色剤として顔料インクを用いることが特徴であり、これは画像保存性の観点から特に好ましい。顔料インクで用いる顔料としては、不溶性顔料、レーキ顔料等の有機顔料およびカーボンブラック等を好ましく用いることができる。

【0104】

不溶性顔料としては、特に限定するものではないが、例えば、アゾ、アゾメチン、メチン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、キナクリドン、アントラキノン、ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、アジン、オキサジン、チアジン、ジオキサジン、チアゾール、フタロシアニ

ン、ジケトピロロピロール等が好ましい。

【0105】

好ましく用いることのできる具体的顔料としては、以下の顔料が挙げられる。

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド 2、C. I. ピグメントレッド 3、C. I. ピグメントレッド 5、C. I. ピグメントレッド 6、C. I. ピグメントレッド 7、C. I. ピグメントレッド 15、C. I. ピグメントレッド 16、C. I. ピグメントレッド 48 : 1、C. I. ピグメントレッド 53 : 1、C. I. ピグメントレッド 57 : 1、C. I. ピグメントレッド 122、C. I. ピグメントレッド 123、C. I. ピグメントレッド 139、C. I. ピグメントレッド 144、C. I. ピグメントレッド 149、C. I. ピグメントレッド 166、C. I. ピグメントレッド 177、C. I. ピグメントレッド 178、C. I. ピグメントレッド 222 等が挙げられる。

【0106】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ 31、C. I. ピグメントオレンジ 43、C. I. ピグメントイエロー 12、C. I. ピグメントイエロー 13、C. I. ピグメントイエロー 14、C. I. ピグメントイエロー 15、C. I. ピグメントイエロー 17、C. I. ピグメントイエロー 93、C. I. ピグメントイエロー 94、C. I. ピグメントイエロー 138 等が挙げられる。

【0107】

グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー 15、C. I. ピグメントブルー 15 : 2、C. I. ピグメントブルー 15 : 3、C. I. ピグメントブルー 16、C. I. ピグメントブルー 60、C. I. ピグメントグリーン 7 等が挙げられる。

【0108】

これらの顔料には、必要に応じて顔料分散剤を用いてもよく、用いることのできる顔料分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン

酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノオキシド等の活性剤、あるいはスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体およびこれらの塩を挙げることができる。

## 【0109】

顔料の分散方法としては、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等の各種分散機を用いることができる。また、顔料分散体の粗粒分を除去する目的で、遠心分離装置を使用すること、フィルターを使用することも好ましい。

## 【0110】

顔料インク中の顔料粒子の平均粒径は、インク中での安定性、画像濃度、光沢感、耐光性などを考慮して選択するが、加えて本発明の画像形成方法では、光沢向上、質感向上の観点からも粒径を適宜選択することが好ましい。本発明において、光沢性あるいは質感が向上する理由は、現段階では定かでは無いが、形成された画像において、顔料は熱可塑性微粒子が溶融した皮膜中で、好ましい状態で分散された状態にあることと関連していると推測している。高速処理を目的とした場合、短時間で熱可塑性微粒子を溶融、皮膜化し、更に顔料を十分に皮膜中に分散しなければならない。このとき、顔料の表面積が大きく影響し、それゆえ平均粒径に最適領域があると考察している。

## 【0111】

顔料インクとして好ましい形態である水系インク組成物は、水溶性有機溶媒を併用することが好ましい。本発明で用いることのできる水溶性有機溶媒としては、例えば、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ター

シャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジアルコール等)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等)、多価アルコールエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。好ましい水溶性有機溶媒としては、多価アルコール類が挙げられる。さらに、多価アルコールと多価アルコールエーテルを併用することが、特に好ましい。

#### 【0112】

水溶性有機溶媒は、単独もしくは複数を併用しても良い。水溶性有機溶媒のインク中の添加量としては、総量で5~60質量%であり、好ましくは10~35

質量%である。

【0113】

インク組成物は、必要に応じて、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができ、例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス微粒子、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、カチオンまたはアニオンの各種界面活性剤、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号および特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤等を挙げることができる。

【0114】

インク組成物は、その飛翔時の粘度として40mPa・s以下が好ましく、30mPa・s以下であることがより好ましい。また、インク組成物はその飛翔時の表面張力として、20mN/m以上が好ましく、30～45mN/mであることがより好ましい。

【0115】

本発明の画像形成方法の好ましい形態は、画像記録後の加熱処理により、表層に含まれる熱可塑性微粒子を、溶融、皮膜化することである。加熱処理は、記録媒体中の熱可塑性微粒子を溶融、皮膜化することにより、質感、光沢、ブロンズ



の有無といった画質向上および擦り性改善を目的に行う。加熱処理においては、記録媒体中の熱可塑性微粒子をほぼ完全に熔融、皮膜化するのに必要な熱量を付与することが望ましく、一方、処理時間の短縮に対しては短時間で加熱処理することが望ましく、画質に実質的に差が見られない範囲であれば、熱可塑性微粒子の熔融、皮膜化処理は完遂しなくても良い。

## 【0116】

短時間で必要な熱量を付与するためには、できる限り高温の熱源を用いて加熱することが望ましいが、過度に高温にすると支持体の破損、激しいカール発生、あるいは、画像表面の荒れ、ローラー汚染が生じることがあり、100～200℃の範囲が好ましく、100～150℃の範囲がさらに好ましい。

## 【0117】

加熱方法は、プリンターに内蔵された加熱器で行っても、別の加熱器で行っても良い。加熱手段としては、加熱ローラーを用いることが、ムラの発生を防止し、小スペースで、かつ連続処理をするのに適している。また、電子写真の加熱定着器を転用することは、コスト的に有利である。例えば、発熱体を内蔵した加熱ローラと圧着ローラとの間に記録媒体を通すことによって加熱、加圧する方法、あるいは2つの加熱ローラに記録媒体をはさんで加熱処理してもよい。

## 【0118】

加熱ローラーは、中空状のローラーからなり、駆動手段により回転する。ローラー内には熱源として、例えば、ハロゲンランプヒーター、セラミックヒーター、ニクロム線等からなる発熱体を内蔵する。ローラーは、熱伝導性の高い材料が好ましく、特に金属ローラーであることが好ましい。ローラー表面は、汚染を防ぐためにフッ素樹脂コートされてることが好ましい。その他、耐熱シリコンを被覆したシリコンゴムローラーを用いることができる。

## 【0119】

加熱ローラーを用いる場合の記録媒体の搬送速度は、1～15mm/秒の範囲が好ましい。これは、高速処理化の観点以外に、画質向上の観点からも好ましいことが判った。より高い質感、光沢を得るためには、加熱と同時もしくはその直後に加圧することが好ましい。加圧する圧力としては、 $9.8 \times 10^4 \sim 4.9$

$\times 10^6$  Pa の範囲が好ましい。これは加圧により皮膜化が促進されるためである。

#### 【0120】

次に本発明のインクジェット画像形成に用いるプリンターについて説明する。

本発明で用いることのできるプリンターは、市販されているプリンターのように、例えば、記録媒体収納部、搬送部、インクカートリッジ、インクジェットプリントヘッドを有するものであれば特に制約はないが、少なくともロール状の記録媒体収納部、搬送部、インクジェットプリントヘッド、切断部、及び、必要に応じて加熱部、加圧部、記録プリント収納部から構成される一連のプリンターセットであることが好ましい。記録ヘッドは、ピエゾ方式、サーマル方式、コンティニューアス方式のいずれでもよいが、顔料インクでの安定性の観点からピエゾ方式が好ましい。

#### 【0121】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0122】

##### 実施例 1

##### 《インクジェット記録媒体の作製》

以下に示す手順に従って、インクジェット記録媒体を作製した。

#### 【0123】

##### 〔各分散液の調製〕

##### （酸化チタン分散液－1の調製）

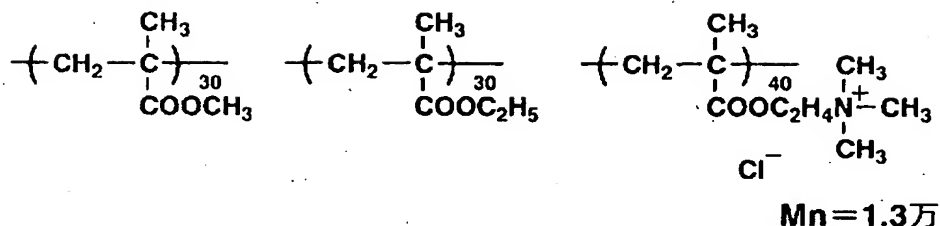
平均粒径が  $0.25\mu\text{m}$  の酸化チタン  $20\text{kg}$ （石原産業社製：W-10）を、 $\text{pH}7.5$  のトリポリリン酸ナトリウム  $150\text{g}$ 、ポリビニルアルコール（クラレ株式会社製：PVA235、平均重合度3500） $500\text{g}$ 、カチオン性ポリマー（P-1） $150\text{g}$  及びサンノブコ株式会社製の消泡剤 SN38.1 を  $10\text{g}$  とを含有する水溶液  $90$  リットルに添加し、高圧ホモジナイザー（三和工業株式会社製）で分散した後、全量を  $100$  リットルに仕上げて、均一な酸化チタン

分散液-1を得た。

【0124】

【化1】

P-1



【0125】

(シリカ分散液-1の調製)

1次粒子の平均粒径が0.007 $\mu\text{m}$ の気相法シリカ（日本アエロジル工業株式会社製：A300）125kgを、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサーTDSを用いて、硝酸でpHを2.5に調整した620リットルの純水中に室温で吸引分散した後、全量を694リットルに純水で仕上げた。この分散液を希釈して、シリカ粒子の電子顕微鏡写真を撮影したところ、ほとんどの粒子が0.01 $\mu\text{m}$ 以下の平均粒径であり、1次粒子まで分散されていることを確認した。ここでいうほとんどの粒子とは、85～90%の粒子のことを指す。

【0126】

(シリカ分散液-2の調製)

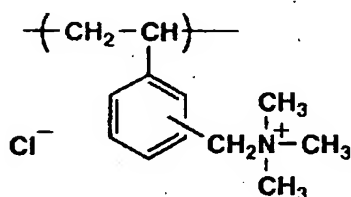
カチオン性ポリマー（P-2）1.41kg、エタノール4.2リットルとを含有する溶液（pH=2.3）18リットルに、25～30℃の温度範囲で、上記調製したシリカ分散液-1の69.4リットルを攪拌しながら20分かけ添加し、次いで、ホウ酸260gとホウ砂230gとを含有する水溶液（pH=7.

3) 7.0リットルを約10分かけて添加し、前記の消泡剤SN381を1g添加した。この混合液を三和工業株式会社製高圧ホモジナイザーで、24.5MPaの圧力で2回分散し、全量を純水で97リットルに仕上げて、ほぼ透明なシリカ分散液-2を調製した。

【0127】

【化2】

P-2



Mn=2.4万

【0128】

(シリカ分散液-3の調製)

1次粒子の平均粒径が約0.012 $\mu\text{m}$ の気相法シリカ（トクヤマ社製：QS-20）125kgを、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサーTDSを用いて、硝酸でpHを2.5に調整した620Lの純水中に室温で吸引分散した後、純水で全量を694Lに仕上げて、シリカ分散液-3を調製した。

【0129】

(シリカ分散液-4の調製)

上記カチオン性ポリマー（P-1）1.14kg、エタノール2.2L、n-プロパノール1.5Lを含む水溶液（pH=2.3）18Lに、上記調製したシリカ分散液-1の69.4Lを攪拌しながら添加し、次いで、ホウ酸260gとホウ砂230gを含む水溶液7.0Lを添加し、消泡剤SN381（サンノブコ

株式会社製)を1g添加した。この混合液を、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで分散し、全量を純水で97Lに仕上げて、シリカ分散液-4を調製した。

## 【0130】

(シリカ分散液-5の調製)

1次粒子の平均粒径が約 $0.03\mu\text{m}$ の気相法シリカ(日本アエロジル工業株式会社:A50)125kgを、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサーTDSを用いて、硝酸でpHを2.5に調整した215Lの純水中に室温で吸引分散した後、固形分濃度40質量/体積%の分散液に仕上げ、シリカ分散液-5を調製した。

## 【0131】

(シリカ分散液-6の調製)

上記カチオン性ポリマー(P-1)0.56kgを、27.2kgのイオン交換水に溶解し、上記シリカ分散液-5の63.0Lを攪拌しながら添加し、次いで、6%ホウ酸水溶液(pH=6.5)8.8Lを添加し、消泡剤SN381(サンノブコ株式会社製)を1g添加した。この混合液を、6%硝酸水溶液でpHを4.4に調整した後、三和工業株式会社製高圧ホモジナイザーで分散し、全量を純水で99.7Lに仕上げて、シリカ分散液-6を調製した。

## 【0132】

(蛍光増白剤分散液-1の調製)

チバガイギー株式会社製の油溶性蛍光増白剤UIVITEX-OBの400gを、ジイソデシルフタレート9.0kg及び酢酸エチルの12Lに加熱溶解し、これを酸処理ゼラチン3.5kg、カチオン性ポリマー(P-2)の50%水溶液6000mlを含有する水溶液65Lに添加、混合して、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで24.5Mpaの圧力で、3回乳化分散し、減圧下で酢酸エチルを除去した後、全量を100Lに仕上げて、蛍光増白剤分散液-1を調製した。この分散液のpHは、約5.3であった。

## 【0133】

[熱可塑性微粒子塗布液の調製]

(熱可塑性微粒子塗布液 1 の調製)

ノニオン系界面活性剤を乳化剤として乳化重合したスチレン-アクリル系ラテックスポリマー (T<sub>g</sub> 78℃、平均粒径 250 nm、固形分濃度 40%) を、6%硝酸水溶液で pH 4.7 に調整し、これを熱可塑性微粒子塗布液 1 とした。

【0134】

(熱可塑性微粒子塗布液 2 の調製)

塩化ビニル系共重合体エマルジョンであるビニブラン 602 (日信化学製: T<sub>g</sub> 63℃、MFT 130℃) を 6%硝酸水溶液で pH 4.7 に調整後、43℃における粘度を 45 cP に調整し、これを熱可塑性微粒子塗布液 2 とした。

【0135】

(熱可塑性微粒子塗布液 3 の調製)

ノニオン系界面活性剤を乳化剤として乳化重合したスチレン-アクリル系ラテックスポリマー (T<sub>g</sub> 78℃、平均粒径 170 nm、固形分濃度 38%) を、6%硝酸水溶液で pH 4.7 に調整し、これを熱可塑性微粒子塗布液 3 とした。

【0136】

(熱可塑性微粒子塗布液 4 の調製)

ノニオン系界面活性剤を乳化剤として乳化重合したスチレン-アクリル系ラテックスポリマー (T<sub>g</sub> 65℃、平均粒径 260 nm、固形分濃度 40%) を、6%硝酸水溶液で pH 4.7 に調整し、これを熱可塑性微粒子塗布液 4 とした。

【0137】

[各塗布液の調製]

以下に記載の様にして各塗布液を調製した後、各塗布液を市販のフィルター (東洋濾紙株式会社製 TCP10 あるいは TCP30) を用いて濾過した。

【0138】

(塗布液 1 の調製)

40℃で攪拌しながら、前記調製したシリカ分散液-2の600mlに、以下の添加剤を順次混合して、塗布液 1 を調製した。

【0139】

ポリビニルアルコール (クラレ工業株式会社製: PVA235

平均重合度：3500) の7%水溶液 194.6 ml  
 蛍光増白剤分散液-1 25 ml  
 酸化チタン分散液-1 33 ml  
 ラテックスエマルジョン (第一工業株式会社製：AE-803) 18 ml  
 純水で全量を1000 ml に仕上げた。塗布液 pH は4.4 であった。

【0140】

(塗布液2の調製)

40℃で攪拌しながら、前記調製したシリカ分散液-2の650 ml に、以下の添加剤を順次混合して、塗布液2を調製した。

【0141】

ポリビニルアルコール (クラレ工業株式会社製：PVA235

平均重合度：3500) の7%溶液 201.6 ml  
 蛍光増白剤分散液-1 35 ml  
 純水で全量を1000 ml に仕上げた。塗布液 pH は4.4 であった。

【0142】

(塗布液3の調製)

40℃で攪拌しながら、前記調製したシリカ分散液-2の650 ml に、以下の添加剤を順次混合して、塗布液3を調製した。

【0143】

ポリビニルアルコール (クラレ工業株式会社製：PVA235

平均重合度：3500) の7%水溶液 201.6 ml  
 シリコン分散液 (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製：  
 BY-22-839) 15 ml  
 サポニン50%水溶液 4 ml  
 純水で全量を1000 ml に仕上げた。塗布液の pH は4.5 であった。

【0144】

(塗布液4の調製)

40℃で攪拌しながら、前記調製したシリカ分散液-4の600 ml に、以下の添加剤を順次混合して、塗布液4を調製した。

【 0 1 4 5 】

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：P V A 2 0 3）

の 1 0 % 水溶液 6 m l

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：P V A 2 3 5）

の 7 % 水溶液 1 8 5 m l

純水で全量を 1 0 0 0 m l に仕上げた。

【 0 1 4 6 】

（塗布液 5 の調製）

前記調製した熱可塑性微粒子塗布液 1 及び前記塗布液 2 を用いて、熱可塑性微粒子：無機顔料の固形分質量比が 7 0 : 3 0 となるよう混合した後、4 3 ℃での粘度が 4 5 c p となるように水を添加し、これを塗布液 5 とした。

【 0 1 4 7 】

（塗布液 6 の調製）

上記塗布液 5 の調製において、熱可塑性微粒子：無機顔料の固形分質量比を 4 5 : 5 5 に変更した以外は同様にして、塗布液 6 を調製した。

【 0 1 4 8 】

（塗布液 7 の調製）

上記塗布液 5 の調製において、熱可塑性微粒子：無機顔料の固形分質量比を 4 0 : 6 0 に変更した以外は同様にして、塗布液 7 を調製した。

【 0 1 4 9 】

（塗布液 8 の調製）

上記塗布液 5 の調製において、熱可塑性微粒子：無機顔料の固形分質量比を 3 0 : 7 0 に変更した以外は同様にして、塗布液 8 を調製した。

【 0 1 5 0 】

（塗布液 9 の調製）

上記塗布液 5 の調製において、熱可塑性微粒子：無機顔料の固形分質量比を 2 0 : 8 0 に変更した以外は同様にして、塗布液 9 を調製した。

【 0 1 5 1 】

（塗布液 1 0 の調製）



上記塗布液 5 の調製において、熱可塑性微粒子：無機顔料の固形分質量比を 1 0 : 9 0 に変更した以外は同様にして、塗布液 1 0 を調製した。

【 0 1 5 2 】

(塗布液 1 1 の調製)

前記熱可塑性微粒子塗布液 2 と前記塗布液 2 とを用いて、熱可塑性微粒子：無機顔料の固形分質量比が 3 0 : 7 0 となるように混合した後、4 3℃における粘度を 4 5 c p となるように水を添加して、塗布液 1 1 を調製した。

【 0 1 5 3 】

(塗布液 1 2 の調製)

前記熱可塑性微粒子塗布液 3 と前記塗布液 2 とを用いて、熱可塑性微粒子：無機顔料の固形分質量比が 3 0 : 7 0 となるように混合した後、4 3℃における粘度を 4 5 c p となるように水を添加して、塗布液 1 2 を調製した。

【 0 1 5 4 】

(塗布液 1 3 の調製)

前記熱可塑性微粒子塗布液 4 と前記塗布液 2 とを用いて、熱可塑性微粒子：無機顔料の固形分質量比が 3 0 : 7 0 となるように混合した後、4 3℃における粘度を 4 5 c p となるように水を添加して、塗布液 1 3 を調製した。

【 0 1 5 5 】

(塗布液 1 4 の調製)

前記熱可塑性微粒子塗布液 1 と前記塗布液 4 とを用いて、熱可塑性微粒子：無機顔料の固形分質量比が 3 0 : 7 0 となるように混合した後、4 3℃における粘度を 4 5 c p となるように水を添加して、塗布液 1 4 を調製した。

【 0 1 5 6 】

(塗布液 1 5 の調製)

4 0℃で攪拌しながら、前記調製したシリカ分散液－6 の 7 1 0 m l に、以下の添加剤を順次混合して、塗布液 1 5 を調製した。

【 0 1 5 7 】

ポリビニルアルコール (クラレ工業株式会社製：PVA 2 0 3)

の 1 0 % 水溶液

3 m l

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA235）4.8%及び

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA245）

の1.84%を含む水溶液

273ml

純水で全量を1000mlに仕上げた。

【0158】

（塗布液16の調製）

アルミナ水和物（触媒化成社製：カタロイドAS-3）100部、ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA117）30部を分散して、塗布液16を調製した。

【0159】

（塗布液17の調製）

前記熱可塑性微粒子塗布液1と塗布液16を、熱可塑性微粒子：無機顔料の固形分質量比が30：70となるように混合して、塗布液17を調製した。

【0160】

（塗布液18の調製）

酸化亜鉛を100質量部、ポリビニルアルコールを25質量部、SBRラテックスを5質量部、水を500質量部とを混合して、塗布液18を調製した。

【0161】

（塗布液19の調製）

ケミパールW-300（三井化学製）をそのまま用いて、塗布液19とした。

【0162】

〔インクジェット記録媒体の作製〕

（比較試料1の作製）

両面をポリエチレンで被覆した紙支持体（RC紙ともいい、厚みが220 $\mu$ mで、インク吸収層面のポリエチレン中にはポリエチレンに対して13質量%のアナターゼ型酸化チタンを含有）に、表1に記載の様に、支持体側から順に第1層、第2層、第3層の各々に対応する塗布液を表1に記載の湿潤膜厚となるように、スライドホッパーで3層同時塗布、乾燥を行った。なお、各塗布液は、40℃に加温して塗布し、塗布直後に0℃に保たれた冷却ゾーンで20秒冷却した後、

25℃の風（相対湿度15%）で60秒間、45℃の風（相対湿度が25%）で60秒間、50℃の風（相対湿度が25%）で60秒間順次乾燥し、20～25℃、相対湿度が40～60℃の雰囲気下で2分間調湿した後、試料を巻き取って、比較試料1を作製した。

## 【0163】

（比較試料2の作製）

上記比較試料1において、各層の塗布液の種類及び各層の湿潤膜厚を表1に記載のように変更した以外は同様にして比較試料2を作製した。

## 【0164】

（比較試料3の作製）

上記作製した比較試料2の上に、前記調製した熱可塑性微粒子塗布液1（L1と略す）を、ブレードコーターを用いて、熱可塑性微粒子の固形分量として5g/m<sup>2</sup>となるように塗布して、比較試料1と同条件で乾燥して、比較試料3を作製した。

## 【0165】

（比較試料4の作製）

上記比較試料3において、熱可塑性微粒子塗布液1（L1）に代えて、熱可塑性微粒子塗布液2（L2と略す）を用いた以外は同様にして、比較試料4を作製した。

## 【0166】

（比較試料5の作製）

各層の塗布液の種類及び湿潤膜厚を表1に記載のように変更した以外は、比較試料1と同様にして3層までを作製し、この上に、表1記載の第4層を同様に塗布、乾燥して、比較試料5を作製した。

## 【0167】

（試料1～11の作製）

比較試料2において、第1層～第4層の各塗布液の種類及び湿潤膜厚を表1に記載のように変更した以外は同様にして、本発明の試料1～11を作製した。

## 【0168】

(試料 1 2 の作製)

前記比較試料 1 で用いた支持体上に、塗布液 1 6 をエアナイフコーターで、乾燥塗工量が  $15 \text{ g/m}^2$  となるように塗布、乾燥した後、この上に、塗布液 1 7 を同じくエアナイフコーターで乾燥塗工量が  $5 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥して、本発明の試料 1 2 を作製した。

【0 1 6 9】

(試料 1 3 の作製)

前記比較試料 1 の作製で用いた支持体上に、塗布液 1 8 をブレードコーターで乾燥塗工量が  $12 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥した。この上に、塗布液 8 を湿潤膜厚として  $50 \mu\text{m}$  になるようにして塗布した後、比較試料 1 と同様にして乾燥して、本発明の試料 1 3 を作製した。

【0 1 7 0】

(試料 1 4 の作製)

上記試料 1 3 の作製において、第 1 層の塗布液として塗布液 1 9 を用い、乾燥塗工量を  $10 \text{ g/m}^2$  に変更した以外は同様にして、本発明の試料 1 4 を作製した。

【0 1 7 1】

(試料 1 5 の作製)

前記試料 3 において、支持体を吸水性紙支持体 (コート紙用中紙 厚さ  $165 \mu\text{m}$ ) に変更した以外は同様にして、本発明の試料 1 5 を作製した。

【0 1 7 2】

(試料 1 6 の作製)

前記試料 3 において、支持体を白色ポリエチレンテレフタレート (厚さ  $100 \mu\text{m}$ ) のフィルム支持体に変更した以外は同様にして、本発明の試料 1 6 を作製した。

【0 1 7 3】

【表 1】

記録媒体 番号	支持体の種類	第1層		第2層		第3層		第4層		第5層	
		塗布液	湿潤膜厚	塗布液	湿潤膜厚	塗布液	湿潤膜厚	塗布液	湿潤膜厚	塗布液	湿潤膜厚
比較1	RC紙	1	50( $\mu$ m)	2	100( $\mu$ m)	3	50( $\mu$ m)	—	—	—	—
比較2	RC紙	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	—	—
比較3	RC紙	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	L1	(5g/m <sup>2</sup> )
比較4	RC紙	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	L2	(5g/m <sup>2</sup> )
比較5	RC紙	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	5	50( $\mu$ m)	—	—
1	RC紙	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	6	50( $\mu$ m)	—	—
2	RC紙	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	7	50( $\mu$ m)	—	—
3	RC紙	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	8	50( $\mu$ m)	—	—
4	RC紙	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	9	50( $\mu$ m)	—	—
5	RC紙	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	10	50( $\mu$ m)	—	—
6	RC紙	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	11	50( $\mu$ m)	—	—
7	RC紙	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	12	50( $\mu$ m)	—	—
8	RC紙	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	13	50( $\mu$ m)	—	—
9	RC紙	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	14	50( $\mu$ m)	—	—
10	RC紙	15	65( $\mu$ m)	15	65( $\mu$ m)	15	65( $\mu$ m)	8	50( $\mu$ m)	—	—
11	RC紙	1	50( $\mu$ m)	2	100( $\mu$ m)	3	50( $\mu$ m)	8	50( $\mu$ m)	—	—
12	RC紙	16	(15g/m <sup>2</sup> )	17	(5g/m <sup>2</sup> )	—	—	—	—	—	—
13	RC紙	18	(12g/m <sup>2</sup> )	8	50( $\mu$ m)	—	—	—	—	—	—
14	RC紙	19	(10g/m <sup>2</sup> )	8	50( $\mu$ m)	—	—	—	—	—	—
15	紙支持体	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	8	50( $\mu$ m)	—	—
16	ホワイトヘッド	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	4	65( $\mu$ m)	8	50( $\mu$ m)	—	—

【0174】

なお、表1中の湿潤膜厚欄に括弧で記載の数値は、乾燥塗工量あるいは固形分

質量 (g/m<sup>2</sup>) を表す。

【0175】

《インクの作製》

以下に記載の方法に従って、水系顔料インクを調製した。

【0176】

〔顔料分散液の調製〕

(イエロー分散体1の調製)

C. I. ピグメントイエロー74 20質量%

スチレン-アクリル酸共重合体 (分子量10,000、酸価120)

12質量%

ジエチレングリコール

15質量%

イオン交換水

53質量%

上記各組成物をそれぞれ混合した後、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で60%充填した横型ビーズミル (アシザワ社製システムゼータミニ) を用いて分散して、イエロー顔料分散体1を調製した。得られたイエロー顔料の平均粒径は112nmであった。

【0177】

(マゼンタ分散体1の調製)

C. I. ピグメントレッド122 25質量%

ジョンクリル61 (アクリル-スチレン系樹脂、ジョンソン社製)

(固形分) 18質量%

ジエチレングリコール

15質量%

イオン交換水

42質量%

上記各組成物をそれぞれ混合した後、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で60%充填した横型ビーズミル (アシザワ社製システムゼータミニ) を用いて分散して、マゼンタ顔料分散体1を調製した。得られたマゼンタ顔料の平均粒径は105nmであった。

【0178】

(シアン分散体1の調製)

C. I. ピグメントブルー 15 : 3 25 質量%

ジョンクリル 61 (アクリル-スチレン系樹脂、ジョンソン社製)

(固形分) 15 質量%

グリセリン 10 質量%

イオン交換水 50 質量%

上記各組成物をそれぞれ混合した後、0.3 mm のジルコニアビーズを体積率で 60% 充填した横型ビーズミル (アシザワ社製システムゼータミニ) を用いて分散して、シアン顔料分散体 1 を調製した。得られたシアンの平均粒径は 87 nm であった。

【0179】

(ブラック分散体 1 の調製)

カーボンブラック 20 質量%

スチレン-アクリル酸共重合体 (分子量 7,000、酸価 150)

10 質量%

グリセリン 10 質量%

イオン交換水 60 質量%

上記各組成物をそれぞれ混合した後、0.3 mm のジルコニアビーズを体積率で 60% 充填した横型ビーズミル (アシザワ社製システムゼータミニ) を用いて分散して、ブラック顔料分散体 1 を調製した。得られたブラック顔料の平均粒径は 75 nm であった。

【0180】

[顔料インクの調製]

(イエロー濃インク 1 の調製)

イエロー分散体 1 15 質量%

アクリルエマルジョン (ヨドゾール AD53 Tg 80℃ 平均粒径 80 nm

日本 NCS 社) 10 質量%

エチレングリコール 20 質量%

ジエチレングリコール 10 質量%

マルチトール 5 質量%

界面活性剤（サーフィノール465 日信化学工業社） 0.1質量%

イオン交換水 39.9質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、1  $\mu$ mフィルターでろ過して、イエロー濃インク1を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は120nmであり、表面張力 $\gamma$ は36mN/mであった。

# 【0181】

（イエロー淡インク1の調製）

イエロー分散体1 3質量%

アクリルエマルジョン（ヨドゾールAD53 Tg80℃ 平均粒径80nm  
日本NCS社） 10質量%

エチレングリコール 25質量%

ジエチレングリコール 10質量%

マルチトール 10質量%

界面活性剤（サーフィノール465 日信化学工業社） 0.1質量%

イオン交換水 41.9質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、1  $\mu$ mフィルターでろ過して、イエロー淡インク1を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は118nmであり、表面張力 $\gamma$ は37mN/mであった。

# 【0182】

（マゼンタ濃インク1の調製）

マゼンタ分散体1 15質量%

スチレン-アクリルエマルジョン（マイクロジェルE-1002  
Tg約60℃ 平均粒径100nm 日本ペイント社） 10質量%

エチレングリコール 20質量%

ジエチレングリコール 10質量%

マルチトール 5質量%

界面活性剤（サーフィノール465 日信化学工業社） 0.1質量%

イオン交換水 39.9質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、1  $\mu$ mフィルターでろ過して、マゼンタ濃イ



ンク 1 を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は 113 nm であり、表面張力  $\gamma$  は 35 mN/m であった。

## 【0183】

(マゼンタ淡インク 1 の調製)

マゼンタ分散体 1	3 質量%
アクリルエマルジョン (マイクロジェル E-1002 T <sub>g</sub> 約 60℃ 平均粒径 100 nm 日本ペイント社)	8 質量%
エチレングリコール	25 質量%
ジエチレングリコール	10 質量%
マルチトール	10 質量%
界面活性剤 (サーフィノール 465 日信化学工業社)	0.1 質量%
イオン交換水	43.9 質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、1  $\mu$ m フィルターでろ過して、マゼンタ淡インク 1 を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は 110 nm であり、表面張力  $\gamma$  は 37 mN/m であった。

## 【0184】

(シアン濃インク 1 の調製)

シアン分散体 1	10 質量%
スチレン-アクリルエマルジョン (ヨドゾール GD86B T <sub>g</sub> 60℃ 平均粒径 90 nm 日本 NCS 社)	10 質量%
エチレングリコール	20 質量%
ジエチレングリコール	10 質量%
マルチトール	5 質量%
界面活性剤 (サーフィノール 465 日信化学工業社)	0.1 質量%
イオン交換水	44.9 質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、1  $\mu$ m フィルターでろ過して、シアン濃インク 1 を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は 95 nm であり、表面張力  $\gamma$  は 36 mN/m であった。

## 【0185】

(シアン淡インク1の調製)

シアン分散体1	2質量%
アクリルエマルジョン (ヨドゾールGD86B Tg 60℃ 平均粒径90nm 日本NCS社)	10質量%
エチレングリコール	25質量%
ジエチレングリコール	10質量%
マルチトール	10質量%
界面活性剤 (サーフィノール465 日信化学工業社)	0.2質量%
イオン交換水	42.8質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、1 $\mu$ mフィルターでろ過して、シアン淡インク1を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は92nmであり、表面張力 $\gamma$ は33mN/mであった。

【0186】

(ブラック濃インク1の調製)

ブラック分散体1	10質量%
アクリルエマルジョン (ヨドゾールGD86B Tg 60℃ 平均粒径90nm 日本NCS社)	8質量%
エチレングリコール	20質量%
ジエチレングリコール	10質量%
マルチトール	5質量%
界面活性剤 (サーフィノール465 日信化学工業社)	0.1質量%
イオン交換水	46.9質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、1 $\mu$ mフィルターでろ過して、ブラック濃インク1を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は85nmであり、表面張力 $\gamma$ は35mN/mであった。

【0187】

(ブラック淡インク1の調製)

ブラック分散体1	2質量%
アクリルエマルジョン (ヨドゾールGD86B Tg 60℃	

平均粒径 90 nm 日本NCS社)	8 質量%
エチレングリコール	25 質量%
ジエチレングリコール	10 質量%
マルチトール	10 質量%
界面活性剤 (サーフィノール 465 日信化学工業社)	0.1 質量%
イオン交換水	44.9 質量%

上記各組成物を混合攪拌した後、1  $\mu$ m フィルターでろ過して、ブラック淡インク 1 を調製した。このインク中に含まれる顔料の平均粒径は 89 nm であり、表面張力  $\gamma$  は 36 mN/m であった。

【0188】

#### 《インクジェット画像の作成》

表 2 に記載の様に、記録媒体の種類、各インクの種類及び画像記録後の加熱処理の有無を組み合わせて、インクジェット画像 1 ～ 42 を作成した。

【0189】

なお、表 2 に記載の染料インクは、インクジェットプリンタ PM-770 (セイコーエプソン株式会社製) に標準装備されている染料インクを使用し、顔料インクを使用する水準では、インクジェットプリンタ MC-2000 (セイコーエプソン株式会社製) 及び下記に説明する図 1 のプリンターを用いて各々の画像形成を行った。印字画像は、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各ウエッジ画像、1 cm 巾の Y、M、C、B、G、R、Bk の帯びを各々描いたテストチャート及び人物ポートレート像をプリントした。

【0190】

図 1 は、実施例で使用した、顔料インクを用いたインクジェット記録装置を示す概略構成図である。

【0191】

図 1 において、プリンタの 8 色対応ヘッドに顔料インク (イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各濃淡インク) をセットし、ロール幅 12.7 cm ロール状の記録媒体をセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのウエッジ画像を含む画像を連続プリントした。記録媒体は、8.9 cm 毎に内蔵カッターにて

切断した。このようにしてL版相当のプリントを連続して作成した。記録されたプリントは、装置内の加熱手段により加熱処理した。ヘッドノズル数、走査速度、ヘッドの塗出周波数、搬送速度、定着ローラーの搬送速度、定着条件、記録媒体ロール幅を変更して総画像形成速度を調節した。

【0192】

インクジェット記録後の後処理については、画像1、2を除くすべての画像について、加熱定着ローラーにて処理し、最上層の熱可塑性微粒子を溶融、皮膜化して、画像を作成した。

【0193】

《出力画像の評価》

以上のように出力した画像1～42について、以下の各評価を行った。

【0194】

(画質の目視評価)

出力したテストチャート及び人物ポートレート像を主体に、画質評価パネラーとして、任意に20人選抜し、画質の目視評価を行った。各評価対象サンプルを、同様の画像をコンベンショナルのカラーペーパー(コニカ社製 カラーペーパーType QAA7光沢タイプ)にプリントした写真画像基準サンプルと比較して評価した。

【0195】

評価は、20人のパネラーの内、写真画像基準サンプルと同等であると判定した人数を集計し、下記に示す1～5のランクで評価した。

【0196】

- 5：写真画像基準サンプルと同等であると評価した人数が17人以上
- 4：写真画像基準サンプルと同等であると評価した人数が14～16人
- 3：写真画像基準サンプルと同等であると評価した人数が10～13人
- 2：写真画像基準サンプルと同等であると評価した人数が6～9人
- 1：写真画像基準サンプルと同等であると評価した人数が6人未満

(ブリードの評価)

インク吸収速度に関係するブリードの評価を行った。評価は、印字したY、M

、C、B、G、R、Bkの帯状テストチャートについて、白地と各色との境界における色にじみの発生の有無を目視観察し、以下に示す基準に則り評価を行った。

【0197】

- 4：全ての色の境界部でほとんど色にじみの発生が認められない
- 3：1、2色でわずかに境界で色にじみが観察された
- 2：数色において、境界での色にじみが観察された
- 1：数色で、かなり激しい境界色にじみが確認された

（ブロンズの評価）

顔料インクを用いた際の特有の現象であるブロンジングについて、試料22～42について、下記の方法にて評価を行った。

【0198】

ブロンズの評価は、各画像を蛍光灯下で種々の角度（真上を90°とし、真横を0°とした時、80°、60°、45°、30°から観察）から観察して、金属光沢が認められる画像を1、見られない画像を2として評価した。

【0199】

（画像表面強度の評価）

各出力画像面の画像表面強度を、JIS規格K6717に準じて測定した。測定は、23℃、55%RH雰囲気下で、連続加重引掻強度試験機（新東科学社製スクラッチメーターHEIDON18型）を用いて、引掻距離100mmで加重を0～100gまで可変として、引掻き針0.5mm（サファイア針）で、表面が傷つく荷重値（g）を測定し、50g未滿を×、50g以上を○とした。

【0200】

（耐擦性の評価）

顔料インクで印字した画像については、一般に、顔料粒子が画像表面にあり、耐擦性が弱いので、耐擦性について評価を行った。耐擦性については、画像をキムワイプS-200（クレシア製）にて5回こすり画像濃度低下の程度を以下のようにグレード分類した。

【0201】

◎：色落ちが全くなし

○：若干の色落ちはみられるが、画像としては気にならない

△：色落ちが確認でき、画質が低下

×：色落ちが大きく、画質への影響が大

（画像保存性の評価 1：耐光性）

各画像の耐光性は、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色ウエッジ画像の反射濃度が約 1.0 のサンプル部を、キセノン・フェードメーターを用いて、70000 Lx で、240 時間照射した後、反射濃度残存率  $\left\{ \left( \text{キセノン・フェードメーター照射後の反射濃度} / \text{キセノン・フェードメーター照射前の反射濃度} \right) \times 100 \right\} (\%)$  を測定した。なお、評価した結果、全ての試料において、マゼンタ画像の反射濃度残存率が最も低かったため、マゼンタ画像の反射濃度残存率を下記に示す基準に則り評価した。

【0202】

5：反射濃度残存率が 95% 以上

4：反射濃度残存率が 85～95% 未満

3：反射濃度残存率が 70～85% 未満

2：反射濃度残存率が 50～70% 未満

1：反射濃度残存率が 50% 未満

（画像保存性の評価 2：耐水性）

耐水性の評価は、染料インクを用いた試料 1～21 の印字画像について行った。印字済みの各試料を、25℃の純水に 1 分間浸漬させたのち取り出し、乾燥させて、未処理サンプルに対する残存率を、下式により求め、下記に記載のランクに則り耐水性を評価した。

【0203】

耐水性 (%) =  $\left( \text{浸析試料の主反射濃度} / \text{未処理試料の主反射濃度} \right) \times 100$

5：耐水性 (%) が 95% 以上

4：耐水性 (%) が 85～95% 未満

3：耐水性 (%) が 70～85% 未満

2：耐水性 (%) が 50～70% 未満

1：耐水性（％）が50％未満

（インクジェット画像保存時の融着性評価）

上記形成した各インクジェット画像サンプルを、市販の保護シートつきのアルバムに収納し、50℃、80％RHの条件下で2ヶ月間保存した後、保護シートを剥離した後の画像剥がれの程度を目視で評価した。

【0204】

以上により得られた各評価結果を、表2に示す。

【0205】

【表 2】

画像 番号	記録 媒体 番号	インク の種類	後処理 の有無	画質関連の評価 (ランク)				画像保存性 (ランク)		
				画質 評価	ブリード	ブロンズ	表面 強度	耐光性	耐水性	耐擦性
1	比較 1	染料	無	5	4	—	○	1	3	—
2	比較 2	染料	無	5	4	—	○	1	3	—
3	比較 3	染料	加熱	4	2	—	×	3	5	—
4	比較 4	染料	加熱	4	2	—	×	3	5	—
5	比較 5	染料	加熱	4	2	—	×	3	5	—
6	1	染料	加熱	5	4	—	○	3	5	—
7	2	染料	加熱	5	4	—	○	3	5	—
8	3	染料	加熱	5	4	—	○	3	5	—
9	4	染料	加熱	5	4	—	○	3	5	—
10	5	染料	加熱	5	4	—	○	3	5	—
11	6	染料	加熱	5	4	—	○	3	5	—
12	7	染料	加熱	5	4	—	○	3	5	—
13	8	染料	加熱	5	4	—	○	3	5	—
14	9	染料	加熱	5	4	—	○	3	5	—
15	10	染料	加熱	5	4	—	○	3	5	—
16	11	染料	加熱	5	4	—	○	3	5	—
17	12	染料	加熱	5	4	—	○	3	5	—
18	13	染料	加熱	5	3	—	○	3	5	—
19	14	染料	加熱	5	3	—	○	3	5	—
20	15	染料	加熱	5	4	—	○	3	5	—
21	16	染料	加熱	5	4	—	○	3	5	—
22	比較 1	顔料	無	2	4	1	○	3	—	×
23	比較 2	顔料	無	2	4	1	○	3	—	×
24	比較 3	顔料	加熱	4	2	2	×	4	—	○
25	比較 4	顔料	加熱	4	2	2	×	4	—	○
26	比較 5	顔料	加熱	4	2	2	×	4	—	○
27	1	顔料	加熱	5	4	2	○	5	—	◎
28	2	顔料	加熱	5	4	2	○	5	—	◎
29	3	顔料	加熱	5	4	2	○	5	—	◎
30	4	顔料	加熱	5	4	2	○	5	—	◎
31	5	顔料	加熱	5	4	2	○	5	—	◎
32	6	顔料	加熱	5	4	2	○	5	—	◎
33	7	顔料	加熱	5	4	2	○	5	—	◎
34	8	顔料	加熱	5	4	2	○	5	—	◎
35	9	顔料	加熱	5	4	2	○	5	—	◎
36	10	顔料	加熱	5	4	2	○	5	—	◎
37	11	顔料	加熱	5	4	2	○	5	—	◎
38	12	顔料	加熱	5	4	2	○	5	—	◎
39	13	顔料	加熱	4	3	2	○	5	—	◎
40	14	顔料	加熱	4	3	2	○	5	—	◎
41	15	顔料	加熱	5	4	2	○	5	—	◎
42	16	顔料	加熱	5	4	2	○	5	—	◎

【0 2 0 6】

表 2 より明らかなように、染料インクを用いた画像 1 ～ 2 1 において、比較の



記録媒体 3～5 を用いて印字した画像 3～5 は、画質として、銀塩写真に対し劣っており、また色にじみ（ブリード）が劣化していた。これは、比較の記録媒体 3～5 のインク吸収速度が遅いことに起因していると考えられる。また、上記画像 3～5 は、加えて、画像表面強度も低下している。また、最表層に熱可塑性微粒子を用いて無い比較画像である 1、2 は、ブリード性は優れているものの、耐光性が極めて劣る結果であり、更に耐水性にも劣っている。また、顔料インクを用いた画像において、最表層に熱可塑性微粒子を用いて無く、加熱処理を施していない比較の画像 2 2、2 3 では、得られる画質が光沢感、透明感に欠け、目標の写真画質にはほど遠く、また顔料インクを用いた際の特有の現象であるブロンジングが明確に観測され、観察角度によっては画像が正確に見えない欠点を有する。また、加熱処理を施した比較画像 2 4～2 6 でも、色にじみ（ブリード）が発生し、満足のいく画像が得られなかった。これに対して、本発明に係る記録媒体を使用し、加熱処理を施した画像 6～2 1 及び画像 2 7～4 2 は、上記の各比較試料に対し、銀塩写真画質に迫る画像が得られると共に、ブリード性、耐擦性、画像表面強度に優れ、更に染料インクを用いた際の特有の問題である耐水性、及び顔料インクを用いた際の特有の問題であるブロンジングが改良され、全ての特性に亘って良好な結果を得ることができた。また、耐光性に関しては、染料インクを用いた画像でも比較画像に対し耐光性の改良は認められるが、その耐光性のレベルとは充分であるとは言えないが、顔料インクを使用した水準においては、極めて優れた結果を確認することができた。

## 【 0 2 0 7 】

加えて、各形成画像への筆記性について、水性ペン、油性ボールペン、万年筆等で白地部分に文字を書き、インク乗りを評価した。さらに、文字の耐久性を評価するために、文字をキムワイプ S-200（クレシア製）及び指で 1 回こする評価を行った。その結果、比較の記録媒体を用いた画像 3～5、2 4～2 6 は、いずれの筆記用具に対しても、インクのりが悪く、かすれており、さらに、こすると文字が掠れてしまう。これに対し、本発明に係る記録媒体を用いて形成した画像は、全てにおいて、良好な筆記性を示した。

## 【 0 2 0 8 】

また、記録媒体 15 に MC 2 0 0 0 にて記録した画像 4 1 に、酢酸エチルをスプレー後、加圧ローラーを通したのち乾燥した。得られた画像は、熱処理した画像と同様に、光沢感が向上しており、画質、画像保存性の両面で本発明の効果を確認することができた。

#### 【0209】

また、表 2 に結果の記載はしていないが、各インクジェット画像の保存時の融着性について評価した結果、本発明に係る試料は、強制劣化処理後に保護シートを剥離しても、画像に欠陥を起こすことなくスムーズに剥がすことができた。これに対し、画像 3 ～ 5、24 ～ 26 の各画像は、保護シート剥離時に画像がその表面と接着し、剥がした際に画像表面が同時に剥離され、画像欠陥を生じた。

#### 【0210】

##### 実施例 2

実施例 1 で作製した本発明の記録媒体 1 ～ 16 を用いて、顔料インク系の連続高速プリントおよび引き続く後処理を、図 1 で記載の装置を用いて行った。

#### 【0211】

印字条件として、1 時間当たりの処理量が、L 版 1 0 0 枚 ( $1.13 \text{ m}^2$  相当) ～ L 版 1 3 0 0 枚 ( $14.69 \text{ m}^2$  相当) の範囲では、良好な画質が得られた。ただし、1 時間当たりの処理量が L 版 1 4 0 0 枚以上になると、記録媒体の搬送不良や加熱定着器に溶融した熱可塑性樹脂が付着して画像欠陥が発生した。これらの原因は明らかではないが、処理量が増えるに伴い、加熱定着時に蒸発する水分等の影響で、記録媒体にカールが発生し、搬送不良が起こるものと推測している。また、処理量が増えると定着時に短時間に必要な熱量を与えることが必要となり、そのため設定温度を上げなければならない。この高温処理が、画像欠陥に関係している様に推測している。

#### 【0212】

実施例 1 の結果より明らかなように、インクジェットプリンターで写真プリントを提供するには、その画質及び画像保存性の点から、顔料インクと表面層に熱可塑性微粒子を含有する記録媒体を用いて画像を形成した後、表面層に含まれている熱可塑性微粒子を加熱し、溶融、皮膜化するシステムは非常に適している。

更に、インクジェット画像記録及び加熱定着を含めた総画像形成速度としては、 $1\text{ m}^2/\text{時間}$ は最低必要量であり、加熱、定着能力に関係して、その上限は $15\text{ m}^2/\text{時間}$ であることが判った。加えて、上記記載の条件にて、比較記録媒体5を用いると、搬送ローラーによる画質劣化が発生し、特に、L版200枚を越えると、記録媒体の搬送不良や加熱定着器に溶融した熱可塑性樹脂が付着して画像欠陥が顕著に発生し、本発明の連続高速プリントにおける有効性が確認された。

#### 【0213】

#### 【発明の効果】

本発明により、銀塩写真に匹敵する高画質を高速で印字でき、更に色にじみ、ブロンジング、画像表面強度、筆記性が改良された、かつ耐光性、耐水性、耐擦性、アルバム保存時の耐融着性に優れたインクジェット記録媒体とその製造方法、及びインクジェット記録媒体を用いた画像形成方法およびその形成画像を提供することができた。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明で用いられるインクジェット記録装置の一例を示す概略構成図。

#### 【符号の説明】

- 1 記録媒体
- 2 記録媒体の搬送手段
  - 21 搬送ローラ対
- 3 記録ヘッド
  - 34 記録媒体保持部
- 4 加熱加圧手段
  - 41 加熱ローラ
  - 42 圧着ローラ
  - 43 発熱体
- 5 温度センサ
- 6 記録媒体の切断手段
  - 61、62 カッタ

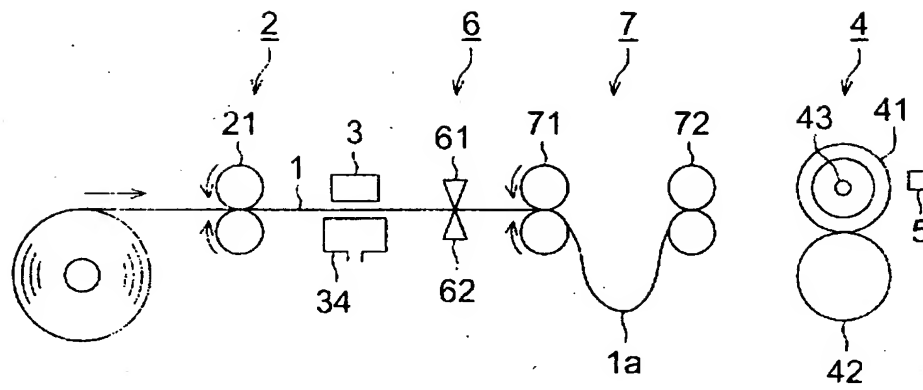
7 たるみ形成手段

7 1 第 1 のローラ対

7 2 第 2 のローラ対

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、銀塩写真に匹敵する高画質を高速で印字でき、更に色にじみ、ブロンジング、画像表面強度、筆記性が改良された、かつ耐光性、耐水性、耐擦性、アルバム保存時の耐融着性に優れたインクジェット記録媒体とその製造方法、及びインクジェット記録媒体を用いた画像形成方法およびその形成画像を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に複数のインク吸収層を有するインクジェット記録媒体において、表層が無機顔料及び熱可塑性微粒子を含有し、該無機顔料が該熱可塑性微粒子より多く含有されているを特徴とするインクジェット記録媒体。

【選択図】 なし

特 2001-029418

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-029418
受付番号	50100163959
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成13年 2月 7日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 2月 6日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 コニカ株式会社